

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/083002 A1

(51) 国際特許分類: C08L 63/00,
B29B 11/16, C08J 5/24 // B29K 105:08

6 1 5 号 Ehime (JP). 大背戸 浩樹 (OOSEDO, Hiroki)
[JP/JP]; 〒2530021 神奈川県茅ヶ崎市浜竹 1 丁目
1 5 番 5-3 0 1 号 トウジュールヴェール Kanagawa
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003462

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 2 日 (02.03.2005)

(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋
賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社知的
財産部内 Shiga (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) 優先権データ:
特願2004-057153 2004 年 3 月 2 日 (02.03.2004) JP
特願2004-060237 2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004) JP
特願2004-104700 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式
会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666
東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒木 基弘
(KUROKI, Motohiro) [JP/JP]; 〒7900811 愛媛県松山
市本町 3 丁目 6 番地 7-5 0 1 号 Ehime (JP). 富岡 伸
之 (TOMIOKA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒7913120 愛媛県
伊予郡松前町筒井 1 4 5 1 番地 4 0 9 号 Ehime (JP).
和田原 直美 (WADAHARA, Naomi) [JP/JP]; 〒7913120
愛媛県伊予郡松前町筒井 1 4 5 1 番地 6 1 5 号
Ehime (JP). 吉岡 健一 (YOSHIOKA, Kenichi) [JP/JP];
〒7910121 愛媛県松山市湯の山 3 丁目 8 番地 9 号
Ehime (JP). 坂田 宏明 (SAKATA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒
7913120 愛媛県伊予郡松前町筒井 1 4 5 6 番地 Ehime
(JP). 和田原 英輔 (WADAHARA, Eisuke) [JP/JP]; 〒
7913120 愛媛県伊予郡松前町筒井 1 4 5 1 番地

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, PREPREG AND FIBER-
REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料

(57) Abstract: Disclosed is an epoxy resin composition containing at least an epoxy resin (a) having an oxazolidone ring and a
glycidylamine epoxy resin (b). This epoxy resin composition contains 1-20 parts by weight of a solid rubber per 100 parts by weight
of the total epoxy resin, and it also contains an aromatic amine as a curing agent. When the composition is heated and cured at 180°C
for 2 hours, the glass transition temperature of the resulting cured product is 160-220°C.

(57) 要約: 本発明は、少なくとも (a) オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂および (b) グリシジルアミン
型エポキシ樹脂を含み、全エポキシ樹脂 100 重量部に対して固形ゴムを 1~20 重量部含み、硬化剤として芳香
族アミンを含み、かつ 180°C、2 時間加熱硬化後の硬化物のガラス転移温度が 160~220°C であるエポキシ
樹脂組成物。



WO 2005/083002 A1

明 細 書

繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料

技術分野

[0001]

本発明は、軽量かつ高強度、高剛性のハニカム積層複合材料に好適なエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、および、積層複合材に関するものである。

背景技術

[0002] 強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、その優れた力学物性などから、航空機、自動車、産業用途に幅広く使われている。従来、航空機構造材として、一方向に引き揃えた強化繊維に樹脂を含浸させた一方向プリプレグを用いた積層体が用いられており、特に高温高湿環境での圧縮特性に優れた性能を発揮する。

[0003] 一方、近年では軽量化の観点から、繊維強化複合材料をスキンパネルとしてハニカムサンドイッチパネルに用いるケースが増加している。これらハニカムサンドイッチパネルのハニカムコアとしては、アラミドハニカム、ガラスハニカム、アルミニウムハニカムが使用される。ハニカムサンドイッチパネルの製造においては、従来、プリプレグとハニカムコアとの接着に際し、フィルム状に加工した接着剤をハニカムコアとプリプレグの積層体との間に挟み込み、その後コキュアして接着する方法が使用されていた。しかし、航空機用途分野におけるコスト低減化への要望が強まるに従い、最近ではプリプレグをハニカムコアの両面に積層し、加熱することによってプリプレグの硬化とプリプレグとハニカムコアとの接着を同時に行う、いわゆる自己接着ハニカムコキュア成形法が主流となっている。この自己接着ハニカムコキュア成形法には、スキンパネルとなるプリプレグとハニカムコアとの接着性を極力高めることが求められている。しかし、プリプレグより滲み出た樹脂により接着させるため、使用する樹脂とハニカムコアとの相性など複雑な要因を考慮する必要があるなど、接着性を十分に確保するのは従来困難であった。

- [0004] このように、一方向プリプレグ用マトリックス樹脂には高温高湿度環境下であっても高い圧縮特性を発揮することが第一に求められるのに対し、ハニカムコキュア成形用プリプレグに用いられるマトリックス樹脂には自己接着性が強く求められる。例えばハニカムサンドイッチパネル用プリプレグの自己接着性向上のために、弱架橋性のアクリロニトリルブタジエンゴムを配合することにより、ハニカムコアとの接着性向上が図られている(例えば、特許文献1参照)。また、オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂と熱可塑性樹脂を組み合わせることにより外観に優れた自己接着性プリプレグが提案されている(例えば、特許文献2参照)。
- [0005] また、プリプレグのマトリックスを改質して自己接着性を高める他の手法として、マトリックス樹脂中またはプリプレグ表面に、熱可塑性樹脂粒子を配合することが開示されている(例えば特許文献3、4参照)。
- [0006] 一般に、自己接着ハニカムコキュア法においては、ハニカムコアに接したマトリックス樹脂が流動硬化することによってスキンとハニカムコアとの接着部にフィレットが形成される。特許文献1または特許文献4に開示された方法では、このフィレット中に熱可塑性樹脂粒子が流入することによって高靱化され、自己接着性が得られる。しかしながら、この方法では十分な自己接着強度を得るためにはマトリックス樹脂中に多量の熱可塑性樹脂粒子を配合しておく必要があり、プリプレグのタック性が著しく失われ取り扱い性が低下したり、マトリックス樹脂の特性に悪影響を及ぼしたりして成形板の力学的特性やポロシティが発生しやすくなるなどの問題があった。また、ハニカムコアの壁とプリプレグの強化繊維が近接する箇所では、樹脂量が少なくなるため高靱性化の効果も小さく、成形条件などの要因によってフィレットがうまく形成されないと、自己接着強度が極端に低くなるという問題もあった。
- [0007] これら自己接着性プリプレグに用いられるマトリックス樹脂は、自己接着性はあるものの、冒頭で述べた一方向プリプレグのマトリックス樹脂として用いるには、高温高湿度下での圧縮強度が十分でないという問題があった。すなわちマトリックス樹脂に対する要求特性が異なるので、それぞれに異なる樹脂組成物を用いているのが現状であり、両者の要求特性を満足し、共通して用いることのできる樹脂組成物は得られていないのが現状である。従って、このような樹脂特性の違いから、一方向プリプレグと

ハニカムコキュア用プリプレグとをハイブリッド成形したり、適宜組み合わせたりすることには制約があった。

- [0008] 加えて、ハニカムサンドイッチパネル成形において、次のような特性も重要視されている。まず、3次元曲面へのプリプレグの賦形性を確保するため、プリプレグのタック性、およびドレープ性が要求される。成形体が安定した力学特性を発現できるよう、内部ポロシティなどの欠陥が少ないことが要求される。さらに、成形体の表面加工、修復工程を簡略化できるよう、表面平滑性も要求される。
- [0009] ところで、繊維強化複合材料は、その優れた耐腐食性に着目され、航空機、自動車、電車、小型機、ボート、船舶等の移動する輸送機器全般や各種産業機械の外板として使用が試みられている。このような用途では、強度および剛性の向上(安全性)、消費エネルギー抑制(環境対策)のための軽量化、および外観品位の3つの特性の両立が特に厳しく要求される。特に、外観品位は単に外観上の問題だけでなく、空気や水に対する流体抵抗に大きな影響を及ぼすことが分かってきており、より平滑であることが求められている。
- [0010] しかしながら、繊維強化複合材料は、その表面に強化繊維による凹凸が生じるため、前記用途に適用可能な外観品位を満足することは困難であった。特に、強度および剛性向上のために強化繊維として織物形態の強化繊維を用いた場合にはこの傾向が顕著であった。
- [0011] この課題に対して、マトリックス樹脂の改質に加え、カバーファクターや強化繊維織物の目付量など繊維強化織物の改良により、スキンパネルなど繊維強化複合材料の表面品位などを改善する技術が開示されている(例えば特許文献5, 6参照)。しかし、これらに開示された技術では、より高い精度や平滑さが要求される外板用途に適用するには、表面平滑性が十分なものではなかった。
- [0012] また、表層を形成するプリプレグとしてマトリックス樹脂含有量が90〜98重量%と樹脂含有量が極めて高いプリプレグを用いることにより、スキンパネルの表面平滑性を改善する技術が開示されている(例えば特許文献7参照)。しかし、このように樹脂含有量の高いプリプレグは取り扱い性が悪く、層間への空気やシワの混入など、作業性の問題があった。

[0013] また、別の積層材の表面平滑性を改善する方法としては、プリプレグを積層し、該プリプレグの最外層に、フィルム状に加工した接着剤(以下、接着フィルムという)を貼付し、加熱加圧成形する方法がよく用いられている。しかし、このような接着フィルムは、接着剤として作られているためマトリックス樹脂と組成が異なるうえ、目付が大きく厚手で、積層材の重量増加や力学物性の低下につながるおそれがあった。また、接着界面への空気やシワの混入など、作業性の問題もあった。

[0014] さらに、別の方法としては、あらかじめツール表面に成形温度で変質変形を起こさない表面被膜材(以下、ゲルコートという)を塗布した後、プリプレグを積層し、加熱加圧硬化を行う方法が知られている(例えば特許文献8参照)。この方法は、表面の削り取りや塗装を省略できるため、工業的には有力なものであり、得られる積層材の表面性も優れる。しかし、優れた表面平滑性を得るためにはゲルコートの厚みは200 μ m 以上にもなる場合があり、重量増加となるばかりか、外板が外力を受けて変形した場合、ゲルコート層が割れたり、剥がれ落ちたりするという欠点があった。また、ゲルコートとして使用される樹脂はプリプレグのマトリックス樹脂と組成が異なり、加熱硬化させた場合には、それらの線膨張係数の差から、成形体全体が反るなどの変形が生じるため、精度が要求される外板には適さないという問題もあった。

特許文献1:特開平6-025446号公報

特許文献2:特開2003-261744号公報

特許文献3:米国特許2002/0079052 A1号公報

特許文献4:特再1999-002586号公報

特許文献5:特開2000-238154号公報

特許文献6:特開2003-147103号公報

特許文献7:特許第2767329号公報

特許文献8:特開平8-112864号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明の目的は、プリプレグに使用した場合に、十分なタック性、ドレープ性および自己接着性を有し、得られる成形品が表面品位および内部品位を有すると同時に、

湿熱環境下で高い圧縮強度を有することができるエポキシ樹脂組成物およびそれを用いたプリプレグならびに繊維強化複合材料を提供することである。

[0016] 本発明の他の目的は、スキン材に要求される諸特性を満たしながらハニカムとの自己接着性に優れたプリプレグと、それを用いた軽量で力学特性に優れたハニカム積層複合材を提供することである。

[0017] 本発明の他の目的は、外板に要求される諸特性を満足しながら表面平滑性に優れた内部欠陥の少ない積層構造体およびそれに用いられるプリプレグを提供することである。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記の目的を達成するために次の構成を有する。

(1) 本発明は、エポキシ樹脂として少なくとも下記エポキシ樹脂(a)およびエポキシ樹脂(b)を含み、全エポキシ樹脂100重量部に対して固形ゴムを1〜20重量部含み、硬化剤として芳香族アミンを含み、かつ180℃、2時間加熱硬化後の硬化物のガラス転移温度が160〜220℃であるエポキシ樹脂組成物である。

(a) オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂

(b) グリシジルアミン型エポキシ樹脂

(2) また、本発明のプリプレグは、かかるエポキシ樹脂組成物と強化繊維とを構成要素とするものである。

(3) また、本発明の繊維強化複合材料は、かかるプリプレグを成形してなるものである。

(4) さらに、本発明は、次の構成要素[A]、[B]、および[C]を含むプリプレグである。

[0019] [A]: 連続繊維からなる強化繊維

[B]: マトリックス樹脂

[C]: 空隙を有し、かつ、連続形態を有する熱可塑性樹脂

(5) また、本発明は、次の構成要素[A]、[C]、[D]、および[E]を含み、構成要素[C]がハニカムコア[E]と構成要素[A]との間に配されてなる積層複合材である。

[0020] [A]:連続繊維からなる強化繊維

[C]:空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂

[D]:マトリックス樹脂硬化物

[E]:ハニカムコア

(6)また、本発明は、次の構成要素[A]、[C]、および[D]を含み、構成要素[C]が構成要素[A]の外表面側に配置されてなる積層複合材外板である。

[0021] [A]:連続繊維からなる強化繊維

[C]:空隙を有し、かつ、連続形態を有する熱可塑性樹脂

[D]:マトリックス樹脂硬化物

(7)さらに、本発明は、上記(4)項のプリプレグにおいて、構成要素[B]が上記(1)項のエポキシ樹脂組成物であるプリプレグである。

(8)さらに、本発明は、上記(5)項の積層複合材において、構成要素[D]が上記(1)項のエポキシ樹脂組成物の硬化物である積層複合材である。

(9)さらに、本発明は、上記(6)項の積層複合材外板において、構成要素[D]が上記(1)項のエポキシ樹脂組成物の硬化物である積層複合材外板である。

発明の効果

[0022] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、プリプレグ用樹脂組成物として好適である。かかる樹脂組成物を用いて得られるプリプレグは優れたタック性およびドレープ性を有し、ハニカムコアとの自己接着性にも優れる。また、かかるプリプレグから得られる本発明の繊維強化複合材料は表面品位および内部品位に優れるものである。これら特徴に加え、本発明のエポキシ樹脂組成物を一方向プリプレグに使用した場合には、湿熱環境下で高い圧縮強度を有する繊維強化複合材料を得ることが可能である。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物は、例えば織物プリプレグと一方向プリプレグのいずれにも適用可能であるので、織物プリプレグと一方向プリプレグとのハイブリッド成形ができるなど、構造部材の設計自由度が格段に向上する。

[0023] また本発明によれば、以下に説明するとおり、スキン材に要求される諸特性を満たしながらハニカムとの自己接着性に優れたプリプレグと、それによる軽量で力学特性に優れたハニカム積層複合材を提供することができる。

[0024] また本発明によれば、以下に説明するとおり、外板に要求される諸特性を満足しながら表面平滑性に優れた積層複合材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]この図は、DSCによる硬化物のT_g測定の概念図である。

[図2]この図は、DMAによる吸水後の硬化物のT_g測定の概念図である。

符号の説明

- [0026] 1:吸熱方向
2:発熱方向
3:ガラス転移温度T_g_{DSC}
4:温度
5:剛性率G
6:ガラス状領域のラインの接線
7:ガラス転移領域のラインの接線
8:ガラス転移温度T_g_{DMA}
9:温度

発明を実施するための最良の形態

[0027] 発明者等は、前記課題に鑑みて、鋭意検討し、芳香族アミン硬化系エポキシ樹脂組成物において、オキサゾリドン環を含むエポキシ樹脂とゴム成分を組み合わせて配合してみたところ、意外にも、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。とりわけ、プリプレグのタック性、ドレープ性、ハニカムコアとの自己接着性、得られる繊維強化複合材料の表面品位、内部品位、および湿熱環境下での圧縮強度のバランスの優れたエポキシ樹脂組成物が得られることを見出したものである。

[0028] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と硬化剤を含む樹脂組成物である。改質のために、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、フィラー、その他の添加剤などを配合することもできる。

[0029] 本発明において、エポキシ樹脂としては少なくとも下記2種類のエポキシ樹脂を含む必要がある。

(a) オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂

(b) グリシジルアミン型エポキシ樹脂

オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂は、ハニカムコアに対する自己接着性を高める効果があり、全エポキシ樹脂100重量%中、10〜60重量%含まれていることが好ましく、20〜50重量%含まれていることがさらに好ましく、25〜40重量%含まれていることが特に好ましい。オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂が10重量%に満たない場合は、自己接着性が十分でない場合や耐熱性に劣る場合がある。また、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂が60重量%を超えて含まれる場合は、タック性およびドレープ性が低下する場合がある。かかるオキサゾリドン環を含むエポキシ樹脂は、各種エポキシ樹脂とポリイソシアネート化合物を反応させ、分子内にオキサゾリドン環を生成させることにより得られる。原料となるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシを代表とする2官能性エポキシ、グリシジルアミンやノボラック型エポキシを代表とする多官能エポキシが好適に利用できる。また、ポリイソシアネート化合物としては、TDI(トリレンジイソシアネート)、MDI(ジフェニルメタンジイソシアネート)を始めとするジイソシアネートの他、ポリメリックMDIなど、多官能イソシアネートを使用できる。また、耐熱性の観点から、芳香族系ポリイソシアネートが好ましい。なお、ビスフェノールA型エポキシを原料とするオキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂として、例えば、アラルダイド(登録商標)AER4152、XAC4151(旭化成エポキシ(株)製)などを使用することができる。

[0030] 一方の必須成分であるグリシジルアミン型エポキシ樹脂は、耐熱性を高める効果があり、全エポキシ樹脂100重量%、10〜60重量%含まれていることが好ましく、20〜50重量%含まれていることがより好ましく、25〜40重量%含まれていることがさらに好ましい。グリシジルアミン型エポキシ樹脂が10重量%に満たない場合は、自己接着性が十分でない場合や耐熱性に劣る場合がある。また、グリシジルアミン型エポキシ樹脂が60重量%を超えて含まれる場合は、樹脂靱性やクライミングドラムピール強度(CDP)が低下する場合がある。かかるグリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジンなどを使用することができる。

- [0031] 前記テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンとしては、ELM434(住友化学工業(株)製)、YH434L(東都化成(株)製)、MY720(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)製、)エピコート604(登録商標、油化シェルエポキシ(株)製)等を使用することができる。トリグリシジルアミノフェノールまたはトリグリシジルアミノクレゾールとしては、ELM100(住友化学工業(株)製)、MY0510(チバガイギー社製)、エピコート630(登録商標、油化シェルエポキシ(株)製)等を使用することができる。ジグリシジルアニリンとしては、GAN(日本化薬(株)製)等を使用することができる。ジグリシジルトルイジンとしては、GOT(日本化薬(株)製)等を使用することができる。
- [0032] エポキシ樹脂としては、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂およびグリシジルアミン型エポキシ樹脂以外にも、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、耐湿熱性が良好で、剛直な樹脂を与えるビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアララルキル型エポキシ樹脂、テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタンやトリス(グリシジルオキシ)メタン等またはこれらの混合物を使用することができる。
- [0033] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、固形ゴムが全エポキシ樹脂100重量部に対し、1〜20重量部含まれている必要がある。固形ゴムは、好ましくは、2〜15重量部、さらに好ましくは3〜10重量部含まれているのがよい。固形ゴムが1重量部に満たない場合は、自己接着性、タック性、ドレープ性、および表面品位が十分でない場合がある。また、固形ゴムが20重量部を超える場合は、耐熱性が低下する場合がある。
- [0034] かかる固形ゴムとは、室温において流動性を持たないゴムをいう。例えば、固形アクリロニトリルブタジエンゴム、その水素化物、さらにはアクリルゴム、エチレン−アクリルゴム、スチレン−ブタジエンゴム、エピクロルヒドリンゴム、ブチルゴム、エチレン−プロピレンゴム、エチレン−酢酸ビニルゴム等の耐熱性に優れる各種ゴムを使用することができる。また、これらの固形ゴムとしては、化学構造中に官能基を有するものが好ましく使用することができる。官能基としては、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、リン酸基、メルカプト基、ハ

ロゲン基などが好ましい。

- [0035] これらの中でも、特に、カルボキシ変性アクリロニトリルブタジエンゴムが、相溶性および自己接着性の面から好ましく使用される。かかるアクリロニトリルブタジエンゴムとしては、水素化されているもの、水素化されていないもののいずれか一方、あるいは両方を用いても良い。水素化されているものを用いると、得られる本発明の組成物の耐候性および耐熱性がよい。また、アクリロニトリルブタジエンゴムとしては、各種組成のもの1種類でも、あるいは2種類以上の混合物でもよい。さらに、水素化アクリロニトリルブタジエンゴムは、ニトリル量が20重量%〜40重量%で、カルボキシ量が0.5重量%〜6重量%であるカルボキシ変性水素化アクリロニトリルブタジエンゴムが、相溶性の観点から好ましく使用される。
- [0036] また、ゴム成分の少なくとも一部が予めエポキシ成分と反応し、結合を形成していることは、成形品の内部品位および表面品位向上の観点から好ましい。
- [0037] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化剤として芳香族アミンが含まれている。かかる芳香族アミンは全エポキシ樹脂に対する化学量論量の50〜120%含まれていることが好ましく、60〜120%がより好ましく、さらに好ましくは70〜120%含まれているのがよい。芳香族アミン硬化剤が50%に満たない場合は、得られる樹脂硬化物の耐熱性が十分でない場合がある。また、芳香族アミン硬化剤が120%を超える場合は、得られる樹脂硬化物の靱性が低下する場合がある。かかる芳香族アミン硬化剤としては、エポキシ樹脂硬化剤として用いられる芳香族アミン類であれば特に限定されるものではないが、具体的には、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルエーテル(DADPE)、ビスアニリン、ベンジルジメチルアニリン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-10)、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-30)、DMP-30のトリ-2-エチルヘキシル酸塩等、およびそれらの異性体、あるいは誘導体を好適に使用することができる。これらは、単独で用いても、あるいは2種以上の混合物を用いてもよい。
- [0038] また、必要に応じて、芳香族アミン以外の硬化剤や硬化触媒を併用することが可能である。具体的には、脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカル

ボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ノボラック樹脂、ポリメルカプタン等を使用することができる。また、硬化触媒としては、例えば、3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素(DCMU)等の尿素誘導体、イミダゾール誘導体、第三級アミン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようないわゆるルイス酸錯体、スルホニウム塩、スルホン酸エステル等を使用することができる。なお、これらの硬化剤や硬化触媒をマイクロカプセル化したものは、プリプレグ等の中間基材の保存安定性が高まることから、好適に使用することができる。

[0039] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、得られる樹脂硬化物の靱性等の物性を向上させるため、熱可塑性樹脂を配合することができる。かかる熱可塑性樹脂としては、主鎖に炭素炭素結合、アミド結合、イミド結合(ポリエーテルイミド等)、エステル結合、エーテル結合、シロキサン結合、カーボネート結合、ウレタン結合、尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有する熱可塑性樹脂を好適に使用することができる。例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、フェノキシ樹脂、ビニル系ポリマー等の耐熱性と靱性とを兼備したものを好適に使用することができる。

[0040] 特に、耐熱性をほとんど損なわずにこれらの効果を発揮できることから、ポリエーテルスルホンやポリエーテルイミドが好適に使用できる。ポリエーテルスルホンとしては、スミカエクセル(登録商標)PES3600P、スミカエクセル(登録商標)PES5003P、スミカエクセル(登録商標)PES5200P、スミカエクセル(登録商標、以上、住友化学工業(株)製)PES7200P、ポリエーテルイミドとしては、ウルテム(登録商標)1000、ウルテム(登録商標、以上、日本ジーイープラスチックス(株)製)1010などを使用することができる。

[0041] かかる熱可塑性樹脂は、特に含浸性を中心としたプリプレグ作製工程に支障をきたさないよう、エポキシ樹脂組成物中に均一溶解しているか、粒子の形態で微分散していることが好ましい。

[0042] また、かかる熱可塑性樹脂の配合量は、エポキシ樹脂組成物中に溶解せしめる場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して1〜10重量部が好ましく、1〜7重量部が

より好ましく、1〜5重量部がさらに好ましい。一方、分散させて用いる場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して10〜40重量部が好ましく、15〜30重量部がより好ましい。かかる配合量に満たないと、靱性向上効果が不十分となる場合がある。また、前記範囲を超える場合は、含浸性、タック性、ドレープ性、および耐熱性が不足する場合がある。

[0043] また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、粘度を適正化するために、揺変性付与剤を用いても良い。かかる揺変性付与剤としてはタルク、ケイ酸アルミニウム、微粒子状シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、モンモリロナイト、スメクタイト、カーボンブラック、炭化ケイ素、アルミナ水和物等の無機粒子が挙げられる。なかでも微粒子状シリカは樹脂組成物に加えた際に揺変性発現効果が大きいことが知られているが、そのみでなく樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取り扱い性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物であるスキンパネルの表面平滑性を向上せしめ、かつ、ハニカムコアへの自己接着性に優れる効果を与えるため好ましい。二酸化ケイ素を基本骨格とする微粒子状シリカとして、例えば一次粒径の平均値が5〜40nmの範囲にあるものが、アエロジル(日本アエロジル(株)製)の商標にて市販されている。一次粒子径が40nm以下と細かいことが十分な増粘効果を与えるため好ましい。粒子径は電子顕微鏡にて評価する。比表面積としては $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のものが好ましい。シリカの表面がシラノール基で覆われているものが一般的に用いられるが、シラノール基の水素をメチル基、オクチル基、ジメチルシロキサン等で置換した疎水性微粒子状シリカを用いることは、樹脂の増粘効果、チキソトロピー性安定化の面および成形品の耐水性、圧縮強度に代表される力学物性を向上する面からより好ましい。かかる揺変性付与剤を配合する場合、エポキシ樹脂組成物全体に対して0.1〜8重量%の範囲で添加することが好ましい。0.1重量%未満ではハニカムサンドイッチパネルのスキンパネル表面にピットや樹脂かすれが発生しやすく、一方、8重量%を超えると樹脂粘度が高すぎ、強化繊維への含浸が困難になりやすい。より好ましい添加量は0.2〜5重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.3〜3重量%の範囲である。

- [0044] 本発明のエポキシ樹脂組成物の最低粘度は、1～50Pa・sの範囲にあることが好ましく、より好ましくは2～50Pa・s、特に好ましくは3～50Pa・sの範囲にあるのがよい。1Pa・s未満であると、成形時にハニカムコアとの接着面にフィレットが十分形成されず、自己接着性が不足することがある。また、50Pa・sを超える場合は、タック性およびドレープ性が不足する場合がある。かかる最低粘度は、動的粘弾性解析で得られる値であり、後述するように昇温速度2℃／分の条件下、温度と粘度の関係曲線から求められる。かかる最低粘度は、前記固形ゴムの配合量で制御したり、各種粒子や熱可塑性樹脂の配合で制御したりすることができる。また、硬化剤として芳香族アミンより低温で反応しうる硬化剤や硬化触媒を併用することは最低粘度を上げる上で好ましい。
- [0045] かくして得られる本発明のエポキシ樹脂組成物としては、180℃、2時間加熱硬化により得られる樹脂硬化物のガラス転移温度 Tg_{DSC} が、示差走査熱量測定法(DSC)により測定される値で、160～220℃であることが必須である。好ましくは170～220℃、より好ましくは175～220℃の範囲にあるものが、湿熱環境下での圧縮強度とクラッキングドラムピール強度(CDP)の両立の面からよい。かかるガラス転移温度 Tg_{DS} が160℃未満であると、得られる繊維強化複合材料の高温環境下での強度特性が低下することがある。また、220℃を超える場合は、靱性が不十分となる場合がある。
- [0046] また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、180℃、2時間硬化して得られる硬化物を沸水中に2日間浸漬した後のガラス転移温度 Tg_{DMA} が、110～150℃の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは120～150℃、特に好ましくは125～150℃の範囲にあるものがよい。110℃未満であると得られる複合材料の湿熱環境下での強度特性が低下することがある。また、150℃を超える場合は、靱性が不十分となる場合がある。ここでいうガラス転移温度 Tg_{DMA} は、動的粘弾性解析(DMA)により測定される値である。
- [0047] また、本発明のかかるエポキシ樹脂組成物は、180℃で2時間硬化して得られる樹脂硬化物のモードIエネルギー開放率 G_{IC} が、200～1000J/m²の範囲にあることが好ましく、より好ましくは230～1000J/m²、特に好ましくは250～1000J/m²の範囲にあるのがよい。200J/m²未満であると、ハニカムコアとの自己接着性が不足す

ることがある。また、 $1000\text{J}/\text{m}^2$ を超える場合は、耐熱性が不十分となる場合がある。かかるエポキシ樹脂組成物の硬化物の G_{IC} は、後述するようにJIS K7161(1994)に基づいて測定して得られる値で、靱性指標となるものである。

[0048] 次に、プリプレグについて説明する。本発明のプリプレグは上記本発明のエポキシ樹脂組成物と強化繊維とを含むものである。

[0049] かかるプリプレグの未硬化におけるガラス転移温度 T_g は、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度 T_g と同様の測定方法で、示差走査熱量測定法(DSC)で求められる。かかる T_g は $-5\sim 10^\circ\text{C}$ の範囲にあることが好ましく、より好ましくは $-3\sim 5^\circ\text{C}$ の範囲にあるのがよい。 -5°C 未満であると、タック性が強くなりすぎて積層作業に支障を来すことがある。また、 10°C を超える場合は、タック性、ドレープ性が不足する場合がある。

[0050] また、プリプレグの揮発分量は、 $0.01\sim 1$ 重量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは $0.01\sim 0.7$ %の範囲にあるのがよい。揮発分量が1重量%を超える場合は、繊維強化複合材料とした際の表面品位および内部品位が低下する場合がある。かかるプリプレグの揮発分量は、サンプルプリプレグ($100\text{mm}\times 100\text{mm}$)を 180°C で2時間放置後の重量変化から求められる値である。

[0051] 本発明のプリプレグは次のような構成を有してもよい。すなわち、次の構成要素[A]、[B]および[C]を含むプリプレグである。

[0052] [A]:連続繊維からなる強化繊維

[B]:マトリックス樹脂

[C]:空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂

本プリプレグは、ハニカム自己接着用プリプレグとして使用することができる。

[0053] また、本プリプレグは、外板用プリプレグとしても使用することができる。

[0054] 構成要素[C]は、強化繊維である構成要素[A]の外表面側に配置されることが好ましい。ここで、外表面側とは、例えば、プリプレグをハニカムコアと接着して成形する時に、ハニカムコアと接触する側を指す。これにより、構成要素[C]が、構成要素[A]と、ハニカムコアの間に配置される。あるいは、プリプレグをツール板上に載置して成形する時に、ツール板と接触する側を指す。これにより、構成要素[C]が、構成要素[

A]とツール板の間に配置され、成形品となったときに、最外層側に位置する。

[0055] こうすることにより、プリプレグをハニカムコアと接触させたときに確実に構成要素[A]とハニカムコアに挟まれて配置され、スキンパネルとハニカムコアとの接触部の接着強度が十分に強化される。さらに、硬化後のハニカム積層板からスキン材を引き剥がそうとするとクラックが構成要素[C]に阻まれるため、接着強度が極めて高くなる。

[0056] 本発明において、構成要素[C]は空隙を有し、かつ、連続形態を有する熱可塑性樹脂である。ここで、空隙を有するとは、構成要素[C]が、例えばスポンジ状あるいは繊維状であり、構成要素[B]が、構成要素[C]の間を含浸しながら透過できることを意味する。不織布のように、表裏を貫通する多数の連続した空隙を有する形態は浸透性を有する好適な例である。

[0057] これにより、樹脂がプリプレグの構成要素[A]の側から構成要素[C]を通り抜けてハニカムコア側に移動し、フィレットを形成することができる。構成要素[C]が空隙を有しない場合、樹脂の流動性が少なくなり樹脂がハニカムコアの壁を充分濡らすことができず、得られたサンドイッチパネルにおけるフィレット形成が不十分であることがあり、特にツール側スキンパネルとハニカムコアとの接着強度が不足しやすい。また、成形時に、プリプレグをツール面に接触させた場合に、構成要素[C]が、確実に構成要素[A]とツール面に挟まれて配置され、硬化後の積層板の表面に樹脂層を形成することができるため、表面平滑性が良くなる。

[0058] また、空隙を有することにより構成要素[B]が面内方向にも構成要素[C]透過することができ、プリプレグ表面の構成要素[A]の形状に由来する窪み部分にも、構成要素[B]を保持することができる。すなわち、プリプレグの表面に樹脂を保持することができ、成形板の表面平滑性が良い積層構造体を得ることができる。

[0059] また、構成要素[C]が空隙を有することにより、全表面を被覆することはないため、プリプレグの作製時にもマトリックス樹脂の通過や含浸が容易であり、タック性、ドレープ性などの取り扱いの優れたプリプレグとなる。さらに空隙を有する構成要素[C]は、プリプレグ表面に一定量の樹脂を保持する機能を有するため、通常のプリプレグと比較して、タック性の調整幅が大きいという、タック性の経時変化をきわめて小さくする効果を有し、成形板の表面平滑性が良い積層構造体を得ることができるという顕著な効果

果を有するものである。

[0060] また、本発明において連続形態とは、網状、ランダム状など積層面内方向に連続した形態を意味する。構成要素[C]が連続形態を有すると、構成要素[B]が成形時に流動しても、構成要素[C]の面密度すなわち単位面積あたりの重量(以下、目付という)が保持される。これにより、ハニカムコアの壁とプリプレグの構成要素[A]との接触部において、接触圧によりマトリクス樹脂[B]が排除されても、接触部に極めて高濃度に構成要素[C]を配置させることができる。それによりスキンパネルとハニカムコアとの接着強度が強化される。構成要素[C]が粒子状であるなど連続形態を有しない場合、樹脂の流動に伴って構成要素[C]が散逸してしまい、スキンパネルとハニカムコアとの接触部の接着強度が十分に強化されない。また、プリプレグ表面に樹脂を保持する効果が十分得られないため、構成要素[B]が成形体表面全体を被覆することができず、スキンパネル表面に構成要素[A]の形状に由来するピットや樹脂かすれが発生する。構成要素[C]の連続性は、上記の効果を損なわない範囲で、継ぎ目等の存在により部分的に失われていてもよいが、上に示した効果を効果的に発現する観点から、少なくとも使用されるハニカムコアのセルのサイズより大きな範囲で連続していることが必要である。

[0061] このような構成要素[C]、すなわち空隙を有し、かつ、連続形態を有する熱可塑性樹脂の好ましい例としては、不織布、織物、編物、網状体、穴あきフィルムなどが挙げられる。

[0062] さらに、構成要素[C]は見かけ厚みが可変であることが好ましい。見かけ厚みとは、構成要素[C]に樹脂が含浸し、硬化した後の厚みのことであり、見かけ厚みが可変とは、マトリクス樹脂が構成要素[C]に含浸した量により、硬化後に得られる成形体の厚みが変わることを意味する。これにより、プリプレグ表面の構成要素[A]の形状に由来する窪み部分にも、樹脂を多く保持することにより見かけ厚みが厚い構成要素[C]が存在し、プリプレグの表面に樹脂層が形成され、成形板の表面平滑性が良い積層構造体を得ることができる。

[0063] また、構成要素[C]は連続形態であるとともに、ランダム形態であることが好ましい。ランダム形態とは、一定周期で同一の構造が繰り返される構成(例えばモノフィラメン

トあるいはマルチフィラメントの平行配列、あるいは、織物、編物、組紐などの規則的なファブリック構造)をとらないことを意味する。これにより、構成要素[C]の面内剪断変形が拘束され、目付の保持性が増す。しかもこのような形態は、単なる散布や吹付けで実現することが可能で、規則的なファブリックを作製する場合のように織機などの特別の装置を必要としない。以上の点から、構成要素[C]としては、不織布が最も好ましい。特に不織布は、織物、マットと比較して、原料樹脂を一旦フィラメントにすることなく、直接樹脂からファブリックを得ることができる点において生産性にも優れる。

[0064] 構成要素[C]はプリプレグの表裏2面のうち、片面のみに配されていても、両面にともに配されていてもよい。片面に配すると、無駄に配される構成要素[C]が減ることになるので効率的である。一方両面に配すると、積層時にプリプレグの表裏の区別に特段の注意を払わなくても確実にハニカムコアとの接着面および／またはツール面に構成要素[C]が配されるので、積層工数の削減や積層ミスが防げ、ひいては製造コストの削減が可能となる。

[0065] 本発明のプリプレグは、構成要素[C]の空隙率(これは、空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂の平面における空隙の占める割合(%)をいう)が15%～90%の範囲が好ましく、より好ましくは20～85%の範囲、特に好ましくは30～80%の範囲である。構成要素[C]の空隙率が15%未満となると、ハニカムサンドイッチパネル成形時に樹脂の流動性が少なく、得られたサンドイッチパネルにおけるフィレット形成が不十分であることがある。また、構成要素[C]の空隙率が90%を超えると、必要な目付を得ることが難しくなり、目付のバラツキが大きくなることがある。構成要素[C]の空隙率は、厚さ方向に透過してみたときの空隙部の投影面積が全面積に占める割合であり、例えば次の手順に従って求めることができる。プリプレグを任意の大きさ(構成要素[C]が規則的構造を有する場合はその構造の大きさより大きな範囲)に切りだし、構成要素[B]を溶出させるが構成要素[C]は溶出させない溶剤等を用いて構成要素[C]を抽出する。次に溶剤を除去する。これをマイクロスコープ(例えばキーエンス(株)製のデジタルHDマイクロスコープVB-6010)で観察し、画像解析により空隙部を同定し、その面積を算出する。部分的な空隙率のばらつきの影響を排除するため、この評価は任意に選んだ5箇所以上について同様の評価を行い、その平均

をとるのがよい。

[0066] また、構成要素[C]はプリプレグの表面においてできるだけ均一に配置されていることが好ましい。プリプレグ片面において 1cm^2 単位の最低目付が平均目付の20%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましい。 1cm^2 単位の最低目付は、例えば次の手順に従って求めることができる。 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の測定用サンプルを任意に10個を切り出し、構成要素[B]を溶出させるが構成要素[C]は溶出させない溶剤等を用いて構成要素[C]を抽出する。次に溶剤および強化繊維を除去する。構成要素[C]の重量を測定し、その目付を算出する。部分的な目付のばらつきの影響を排除するため、この評価は任意に選んだ5箇所以上について、好ましくは10箇所以上について同様の評価を行い、そのなかの最低の目付を最低目付とするのがよい。これを $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ の測定用サンプルを用いて同様の方法により測定した平均目付と比較し、最低目付が平均目付の20%以上であることが好ましい。

[0067] また、構成要素[C]の目付が $2\text{g}/\text{m}^2 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ の範囲内にあることが好ましく、 $3\text{g}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ の範囲内にあることがより好ましい。構成要素[C]の目付がこれらの範囲より小さいと、ハニカムコアのスキン材として用いる場合には、自己接着強度が不足する傾向であり、逆に大きいと重量増の割に表面品位はさほど向上しない上、スキン材に要求される他の特性が低下することがある。

[0068] 本発明のプリプレグの各構成要素の重量比は、下記(式1)を満たすことが好ましい。

$$1 < [A]/([B] + [C]) < 1.5 \quad (\text{式1})$$

$[A]/([B] + [C])$ の値がこの範囲より小さいとスキパネルの補強繊維の効果が減少し、その力学的特性が損なわれる傾向がある。逆に $[A]/([B] + [C])$ の値がこの範囲より大きいと、フィレット形成が不十分になったりハニカムコアとの接着面の靱性が低下したりして、自己接着強度が低下する傾向がある上、プリプレグの表面樹脂量が不十分になり、得られる成形体の表面平滑性が低下する傾向がある。より好ましくは、

$$1.1 < [A]/([B] + [C]) < 1.4$$

である。

- [0069] 構成要素[C]の素材は熱可塑性樹脂である。熱可塑性樹脂としては、主鎖に、炭素炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有する熱可塑性樹脂が代表的である。特に、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミド、ポリベンズイミダゾールは靱性に優れるので自己接着性を高くすることができるので適している。この中でも、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミドは、高靱性かつ耐熱性良好であるため本発明に好適である。ポリアミドの靱性は特に優れており、非晶質透明ナイロンに属するものを使用することにより耐熱性をも兼ね備えることができる。ポリアミドのうちナイロン12は、所望の形状や構成を得やすく、かつ靱性が非常に高く、吸水による特性の低下が少ない等の特長を有しており特に好ましい。構成要素[C]として、複数種の熱可塑性樹脂の長繊維を組み合わせ使用すること、あるいは、複数種の熱可塑性樹脂を複合紡糸した長繊維を使用することもできる。これらの方法は、材料の組み合わせを最適化することにより、複合材料の特性を向上させることが可能なため好ましい。
- [0070] 構成要素[C]の素材の弾性率および降伏強度は、構成要素[B]の樹脂を硬化させた硬化物の弾性率および降伏強度より低いほうが、スキンパネル引き剥がし時にクラックの抵抗材として有効なために好ましい。しかし、一方で構成要素[C]の素材の弾性率がエラストマーのように低い場合、複合材料成形中の圧力、温度あるいは昇温速度等の条件変化によって変形しやすく、積層板層間の厚みがばらついて、成形条件変化に伴って変化しやすくなり、結果として複合材料の物性が不安定となる。したがって、構成要素[C]の素材のバルクでの曲げ弾性率が0.8〜4GPaの範囲にあることが成形条件変化に鈍感な安定した高靱性を得るために好ましい。また、構成要素[C]を繊維状としたときの引張弾性率が0.4〜50GPaの範囲にあることも上記同様の理由から好ましい。

- [0071] また、構成要素[C]の素材のモードIエネルギー開放率 G_{IC} が $1500\text{J}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。 G_{IC} は $2000\text{J}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましい。 G_{IC} が $1500\text{J}/\text{m}^2$ 未満であると複合材料としたときの耐衝撃性の向上が十分でない場合があり、スキンパネルとの接着性が不十分になる場合がある。 G_{IC} の評価は、構成要素[C]の素材である熱可塑性樹脂を加熱融解し、板状にした成形板を用い、ASTM E399-83(タイプA4)に定められたコンパクトテンション法、または、ダブルトーション法により行う。
- [0072] また、構成要素[C]の素材の引張破断伸度は10%以上であることが好ましい。引張破断伸度が10%未満の場合、衝撃吸収の効果が弱く、複合材料としたときの耐衝撃性が十分でない場合があり、スキンパネルとの接着性が不十分になる場合がある。引張破断伸度の評価は構成要素[C]の素材である熱可塑性樹脂で板を成形し、ASTM D638-97に従って行う。
- [0073] また、構成要素[C]は構成要素[B]に対し溶解性のないものが好ましい。構成要素[C]が構成要素[B]に溶解すると、樹脂の流動に際して構成要素[C]が散逸してしまい、プリプレグ表面に樹脂を保持する効果が十分得られないため、積層複合材の表面品位を向上する効果が小さくなる場合がある。さらに、構成要素[C]が構成要素[B]に溶解することにより樹脂特性が変化し、得られる積層複合材の耐熱性や力学物性の低下につながる場合がある。
- [0074] また、構成要素[C]の融点は、構成要素[B]の硬化温度より高いことが好ましい。構成要素[C]の融点が、構成要素[B]の硬化温度より高いと、構成要素[B]の硬化中に構成要素[C]が融けることもなく、形態を保持できることにより、得られたスキンパネルにおいて表面平滑性を高めるために上に示した効果を効果的に発現するため好ましい。
- [0075] 本発明に構成要素[B]として用いられるマトリックス樹脂は、成形中の最低粘度が $0.1\sim 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ の熱硬化性樹脂であることが好ましい。 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満であると、プリプレグの硬化途中に樹脂が流動し、所望の繊維含有率のサンドイッチパネルが得られなかったり、コアクラッシュが発生したりすることがある。また、 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ より大きいと樹脂の流動性が少なく、得られたサンドイッチパネルにおけるフィレット形成が不十

分であることがある。ここで、フィレットとはプリプレグ積層体からハニカムコアの厚み方向に、ハニカムコアの壁に沿って樹脂が垂れ、あるいはせり上がった状態で硬化した部分のことを言う。マトリックス樹脂の最低粘度としては0.5〜100Pa・sがより好ましく、0.5〜50Pa・sがさらに好ましい。

[0076] 本発明に構成要素[B]として用いられるマトリックス樹脂としては、熱または光や電子線などの外部からのエネルギーにより硬化して、少なくとも部分的に三次元硬化物を形成する樹脂が主成分として用いられる。特に熱により硬化するいわゆる熱硬化性樹脂が好ましく用いられる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂などが好ましく使用され、これら2種以上を混合して用いても良い。中でも、成形が容易で物性に優れたエポキシ樹脂が好ましく用いられる。

[0077] 構成要素[B]として2種以上の熱硬化性樹脂を併用することも可能である。例えば、異なる構成要素[B]として[B-1]と[B-2]を用い、構成要素[A]に[B-1]を、構成要素[C]に[B-2]を、それぞれ含浸させても良い。しかし、構成要素[A]に接する構成要素[B]と構成要素[C]に接する構成要素[B]とは同一の構成要素[B]であることが好ましい。構成要素[A]に接する構成要素[B]と構成要素[C]に接する構成要素[B]の樹脂組成が異なると、得られる積層複合材の力学物性の低下につながることもある。また、加熱硬化させた場合には、それらの線膨張係数の差から、成形体全体が反るなどの変形が生じて、精度が要求される外板には適さないことがある。

[0078] 本発明に構成要素[B]として用いられるエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、前述の、少なくとも(a)オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂、(b)グリシジルアミン型エポキシ樹脂、の2種類のエポキシ樹脂を含むマトリックス樹脂は、それ自身でハニカムコアとの自己接着性が優れているため、構成要素[C]と組み合わせることで、さらに顕著な効果があるため好ましい。

[0079] 本発明に構成要素[A]として用いられる連続繊維からなる強化繊維は、複合材料の使用目的に応じた様々なものが使用できる。強化繊維の具体例としては、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、タングステンカーバイド繊維、ガラス繊維などがあげられる。強化繊維は複数種を組み合わせ

使用することもできる。これらのうち比強度および比弾性率が良好で軽量化に大きな寄与が認められる炭素繊維や黒鉛繊維が本発明には良好である。炭素繊維や黒鉛繊維は用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維や黒鉛繊維を用いることが可能であるが、繊維本来の引張強度やハニカムサンドイッチパネルとしたときの耐衝撃性が高いという面から、いわゆる高強度炭素繊維が好ましい。すなわち、ストランド引張試験におけるストランド引張強度が好ましくは4.4GPa以上、より好ましくは4.6GPa以上の高強度炭素繊維が好ましい。強化繊維のストランド引張強度は高ければ高いほど好ましいが、4.9GPa程度もあれば十分な場合が多い。10GPaを超えると得られる複合材料の加工性が悪くなる場合がある。また、強化繊維の引張り破断伸度は1.7%以上が好ましく、1.8%以上がより好ましい。かかる引張破断伸度も高ければ高いほど好ましいが2.0%程度もあれば本発明の目的として十分な場合が多い。なお、ここでいうストランド引張試験とは束状の炭素繊維に下記組成の樹脂を含浸させ、130℃で35分間硬化させた後、JIS R7601(1986)に基づいて行う試験をいう。

[0080] * 樹脂組成

・3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシル-カルボキシレート(ERL-4221、ユニオンカーバイド社製) 100重量部

・3フッ化ホウ素モノエチルアミン(ステラケミファ株式会社製) 3重量部

・アセトン(和光純薬工業株式会社製) 4重量部

また、強化繊維は、引張弾性率が200GPa以上であることが好ましい。引張弾性率が高い強化繊維を用いることは、自己接着性評価の1つであるクライミングドラムピール強度(CDP)において高強度を得ることに繋がる。強化繊維の引張弾性率は、より好ましくは210GPa以上であり、さらに好ましくは220GPa以上である。かかる引張弾性率は高ければ高いほど好ましいが230GPa程度もあれば本発明の目的として十分な場合が多い。700GPaを超えると得られる複合材料がもろくなり耐衝撃性が低下する場合がある。

[0081] また、本発明に用いられる連続繊維からなる強化繊維としては、炭素繊維や黒鉛繊維と他の強化繊維を混合して用いてもかまわない。強化繊維はその形状や配列を限定されず、たとえば、単一方向、ランダム方向、シート状、マット状、織物状、組み紐

状であっても使用可能であるが、なかでも二次元織物を好ましく用いることができる。二次元織物を用いた場合、特に表面品位向上の効果が大きい。なぜならば、縦糸および横糸の交点に発生しやすい表面欠陥を、本発明の構成をとることにより有効に抑制することができるからである。この場合、織物組織としては、特に限定されないが、平織、綾織、絡み織、縹子織といった織物が好ましい。特に平織構造が薄い成形体を造りやすいという点で、適している。織物の織糸は繊維束からなるが、一つの繊維束中のフィラメント数が2500〜50000本の範囲が好ましい。2500本を下回ると繊維配列が蛇行しやすく強度低下の原因となりやすい。また、50000本を上回るとプリプレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が起こりにくい。より好ましくは2800〜25000本の範囲である。特にフィラメント数5000本以上のものがハニカムスキンパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。また、多数本の炭素繊維からなる実質的に撚りのない扁平な炭素繊維マルチフィラメント糸を織糸とした織物を用いることは、織物プリプレグを長時間放置しておいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくいため、プリプレグのタック性の経時変化を抑制するため好ましい。また、成形中のプリプレグにおいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくいため、硬化後のハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上をもたらすため好ましい。ここで「実質的に撚りが無い」とは、糸長1mあたりに1ターン以上の撚りが無い状態をいう。特に、実質的にマルチフィラメント糸に撚りがなく、集束性がフックドロップ値で100〜1000mm、好ましくは100〜500mmの範囲にあるマルチフィラメント糸からなる織物を用いることが、織物繊維の動きを小さくし織糸の扁平状態を維持しやすく、プリプレグのタック性の経時変化抑制およびハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。ここでフックドロップ値とは温度23℃、湿度60%RHの雰囲気中で炭素繊維束を垂直に吊り下げ、これに直径1mm、長さ100mm程度のステンレスワイヤーの上部および下部の20〜30mmを曲げ、12gの重りを下部に掛け、上部を繊維束に引っ掛け、30分経過後の重りの落下距離で表す値である。撚りや捩れがあるとこの値が小さくなる。炭素繊維糸を用いた補強織物とする場合、一般に炭素繊維はその製造工程において切れたフィラメントのローラーへの巻き付きによる工程トラブルを防ぐため、プリカーサーの繊維束のフィラメント同士を交絡

させて、炭素繊維糸に集束性を付与している。また、サイジング剤の付着量やフィラメント同士の接着により、炭素繊維糸に集束性を付与している。フィラメント同士の交絡度合い、サイジング剤の付着量およびフィラメント同士の接着の度合いによって集束性を制御する。フックドロップ値が100mm以下で集束性が強すぎると、前述の織物プリプレグのカバーファクターを大きくすることが難しい場合がある。この場合、プリプレグのタック性の経時変化が大きくなったり、また、プリプレグの樹脂含浸性が劣ったりする場合がある。その結果、スキンパネルの表面ピットや内部のボイドが発生しやすくなる。フックドロップ値が1000mm以上であると炭素繊維糸の集束性が悪くなり毛羽が発生しやすく製織性が悪くなる傾向にあり、また複合材料としての強度低下につながる。

[0082] また、特に、連続繊維からなる強化繊維として織物を用いる場合には、カバーファクターが95%以上である織物であることが好ましい。ここで、カバーファクターとは、繊維糸部分の存在面積がプリプレグ全体面積中に占める割合のことである。織物上に面積がS1の領域を設定したとき、その面積S1と、領域内に存在する織目（繊維糸間に形成される隙間）の面積の総和S2とから $Cf = [(S1 - S2) / S1] \times 100$ によって求められるCfを、任意の10カ所について求め、その単純平均をカバーファクターとする。カバーファクターが大きいほど、繊維糸の開織、拡幅、および扁平化が進んでいて、織目が小さい。カバーファクターが95%以上の織物プリプレグをスキンパネルとして用いることにより、スキンパネル内部の欠陥であるポロシティが少ないがゆえ、剛性および強度に優れたスキンパネルとなる。また、カバーファクターが95%以上の織物プリプレグをスキンパネルとして用いることにより、スキンパネルとハニカムコアとの自己接着性が優れたハニカムサンドイッチパネルを得ることができる。また、カバーファクターが95%以上の織物プリプレグをスキンパネルとして用いることにより、織物が均一に拡がっているため、スキンパネルの表面平滑性が良いハニカムサンドイッチパネルを得ることができるとともに、樹脂をプリプレグ表面に保ちやすくプリプレグのタック性の経時変化が少なくなるのである。

[0083] また、カバーファクターが大きいとバーンスルー特性に優れた成形板が得られる。ここでバーンスルー特性とは内装材として使用した時に重要な火災時などにおける炎

の貫通を阻止する効果である。すなわち、バーンスルー特性に優れるとは、耐火性の良いということである。カバーファクターが不十分な場合は、成形体のスキンパネル表面にピットが発生し、スキンパネル内部にポロシティが発生する場合があります、クライミングドラムピール強度(CDP)が小さくなることがある。またカバーファクターが不十分な場合、プリプレグとしてはタック性の経時変化が大きくなる場合があります。本発明に特に好ましいカバーファクターの範囲は97.5%以上である。

[0084] また、本発明に連続繊維からなる強化繊維織物を用いる場合には、強化繊維織物の目付が $150\sim 550\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。これにより優れた機械強度を有するスキンパネルを得ることができる。強化繊維織物の目付が $150\text{g}/\text{m}^2$ 未満であると機械強度が不十分であることがあり、 $550\text{g}/\text{m}^2$ を超えるとレイアップの際の作業性が損なわれることがある。強化繊維織物の目付は $170\sim 500\text{g}/\text{m}^2$ であることがさらに好ましい。また、強化繊維織物の重量分率がプリプレグ全体に対して40重量%未満であると、得られる繊維強化複合材料スキンパネルの剛性が不十分となることがあり、85重量%を超えると得られるスキンパネルにボイドが発生しやすくなることがある。

[0085] 次に、プリプレグの製造方法について説明する。前記のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸せしめることにより、プリプレグを製造することができる。特に限定はされないが、例えばマトリックス樹脂をメチルエチルケトン、メタノールなどの溶媒に溶解して低粘度化し、含浸させるウェット法、あるいは加熱により低粘度化し、含浸させるホットメルト法などの方法により製造することができる。

[0086] ウェット法では、強化繊維をマトリックス樹脂が含まれる液体に浸漬した後、引き上げ、オープンなどを用いて溶媒を蒸発させてプリプレグを得ることができる。

[0087] ホットメルト法では、加熱により低粘度化したマトリックス樹脂を直接強化繊維に含浸させる方法、あるいは一旦樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングしたフィルムをまず作成し、ついで強化繊維の両側あるいは片側から該フィルムを重ね、加熱加圧することにより樹脂を含浸させたプリプレグを製造することができる。ホットメルト法は、プリプレグ中に残留する溶媒がないため好ましい。

[0088] また、プリプレグの取り扱い性を適切な範囲とするためには強化繊維に樹脂を含浸する工程において、樹脂組成物が到達する最高温度が $70^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲である

ことが好ましい。さらには80〜130℃であることが好ましい。かかる最高温度が150℃を超えると樹脂組成物中でエポキシ樹脂と硬化剤ととの反応が部分的に進行し、未硬化樹脂Tgが上昇してしまい適当なドレープ性を達成できない場合がある。また最高温度が70℃未満であると十分な含浸が困難となる場合がある。

[0089] プリプレグは、エポキシ樹脂組成物が必ずしも炭素繊維束の内部まで含浸されている必要はなく、シート状に一方向に引き揃えた炭素繊維や、炭素繊維織物の表面付近にエポキシ樹脂組成物を局在化させておいても良い。

[0090] 構成要素[C]の空隙を有し、かつ、連続形態である熱可塑性樹脂を用いて、プリプレグを製造する場合は、以下のような方法を用いることができる。

[方法1]

構成要素[A]に構成要素[B]を含浸させたものの表面に構成要素[C]を平面状にランダムに配置することによりプリプレグを形成する。このままでは、構成要素[C]がプリプレグ表面に露出したままになり、タック性が不十分になるので、ヒートローラーなどを用いて加熱加圧し、構成要素[C]に構成要素[B]を含浸させることが望ましい。この方法の変法として、構成要素[A]に構成要素[B]を含浸させたものの表面に構成要素[C]を平面状にランダムに配置した後、離型紙などの上に塗布した構成要素[B]を貼りあわせて加熱加圧して含浸させてもよい。

[方法2]

離型紙などの支持体に塗布することにより、フィルム状に成型した構成要素[B]の表面に構成要素[C]を平面状にランダムに配置し、構成要素[A]と貼りあわせ、加熱加圧することによりプリプレグを形成する。

[方法3]

構成要素[A]の上に構成要素[C]を平面状にランダムに配置し、ついで構成要素[B]を含浸させることによりプリプレグを形成する。

[方法4]

構成要素[A]に構成要素[B]を含浸させたものの上に構成要素[C]の不織布を貼りあわせることによりプリプレグを形成する。この場合、このままでは、構成要素[C]がプリプレグ表面に露出するので、タック性が不十分になるおそれがあるので、貼りあわ

せ後、ヒートローラーなどを用いて加熱加圧し、構成要素[C]に構成要素[B]を含浸させることが望ましい。この方法の変法として、構成要素[C]の不織布にもあらかじめ構成要素[B]を含浸させておいてもよい。

[方法5]

離型紙などの支持体に塗布することによりフィルム状に成型した構成要素[B]、構成要素[C]の不織布、構成要素[A]を任意の順序でまたは同時に貼りあわせ、加熱加圧することによりプリプレグを形成する。この場合、重ね合せの位置関係を、構成要素[C]の不織布が、構成要素[A]とフィルム状に成形した構成要素[B]に挟まれるようにすると、構成要素[C]の不織布に構成要素[B]が含浸されるのが容易になるため好ましい。

- [0091] プリプレグを用いて繊維複合材料を成形するには、プリプレグを積層後、積層物に圧力を付与しながら樹脂を加熱硬化させる方法などを用いることができる。
- [0092] 熱および圧力を付与する方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法などがある。特にスポーツ用品に関しては、ラッピングテープ法、内圧成形法が好ましく採用される。より高品質、高性能の積層複合材料が要求される航空機用途においては、オートクレーブ成形が好ましく採用される。各種車輛外装にはプレス成形が好ましく用いられる。
- [0093] ラッピングテープ法は、マンドレルなどの芯金にプリプレグを巻いて、管状体を成形する方法であり、ゴルフクラブ用シャフト、釣り竿などの棒状体を作製する際に好適である。具体的には、マンドレルにプリプレグを巻き付け、プリプレグの固定および圧力付与のために、プリプレグの外側に熱可塑性樹脂フィルムからなるラッピングテープを巻き付け、オープン中で樹脂を加熱硬化させた後、芯金を抜き去ることで管状体を得ることができる。
- [0094] 内圧成形法では、熱可塑性樹脂のチューブなどの内圧付与体にプリプレグを巻きつけたプリフォームを金型中にセットし、次いで内圧付与体に高圧の気体を導入して圧力をかけると同時に金型を加熱することによって管状体を成形することができる。
- [0095] また、繊維複合材料を得る方法としては、プリプレグを用いて得る方法の他に、ハンドレイアップ、RTM(Resin Transfer Molding)、SCRIMP(登録商標)、フィラメ

ントワインディング、プルトレーション、レジンフィルムインフュージョンなどの成形法を目的に応じて選択し適用することができる。

[0096] かかる繊維強化複合材料のガラス転移温度は160〜220℃であることが好ましく、より好ましくは170〜220℃、さらに好ましくは175〜220℃の範囲にあるものが、特に湿熱環境下での圧縮強度と衝撃特性の両立の面からよい。かかるガラス転移温度が160℃未満であると、得られる繊維強化複合材料の高温環境下での強度特性が低下することがある。また、220℃を超える場合は、耐衝撃性が不十分となる場合がある。

[0097] かかるガラス転移温度は示差走査熱量測定法(DSC)によって測定する。まず、繊維強化複合材料を切り出し、測定サンプルとする。これを、速度10℃/分で昇温してDSCカーブを得る。次に、このDSCカーブについて、図1に示すようにベースラインの接線と吸熱中のラインの接線との交点の温度と吸熱の終点温度を求め、その2点の中点をT_gとする。測定装置としては、TAインスツルメンツ社製、DSC2910(型番)などが用いられる。

[0098] かかる繊維強化複合材料の高温高湿条件下での繊維方向圧縮強度は、1000MPa以上であることが好ましい。かかる繊維方向圧縮強度が1000MPa未満の場合、使用時に破壊または疲労が起こり、構造部材に適用できない場合がある。ただし、この値は、測定に使用する繊維強化複合材料において、繊維重量含有率が65±1%であり、また、繊維配向が実質的に一方向である場合の値である。この繊維強化複合材料について、JIS K7076(1991)に従い、高温吸湿状態(71℃温水に2週間浸漬後、82℃雰囲気下)での繊維方向圧縮強度を測定する。

[0099] 本発明のハニカムサンドイッチパネルは、前記本発明の繊維強化複合材料とハニカムコアを含むものである。

[0100] 次に、本発明のハニカムサンドイッチパネルの製造方法について説明する。本発明のハニカムサンドイッチパネルは、前記本発明のプリプレグを用いて好適に製造することができる。例えば、プリプレグをハニカムコアの両面に複数枚積層し、樹脂を硬化させながらハニカムコアに接着させるコキュア法にて成形することができる。また、ハニカムサンドイッチパネルは、真空バッグ成形、真空バッグを用いたオートクレーブ成

形、プレス成形等により成形することができるが、より高品質、高性能のハニカムサンドイッチパネルを得るためにはオートクレーブ成形が好ましい。

[0101] ハニカムサンドイッチパネルは、クライミングドラムピール強度(CDP)が $25\text{N}\cdot\text{m}/\text{m}$ 以上であることが好ましい。かかるCDPが $25\text{N}\cdot\text{m}/\text{m}$ 未満であるとパネルに曲げ等の応力がかかった際、スキンパネルがハニカムコアより剥離してしまう場合がある。

[0102] 本発明の積層複合材の他の一つの態様は、次の構成要素[A]、[C]、[D]、および[E]を含み、構成要素[C]がハニカムコア[E]と構成要素[A]との間に配置されている積層複合材である。

[0103] [A]:連続繊維からなる強化繊維

[C]:空隙を有し、かつ、連続形態を有する熱可塑性樹脂

[D]:マトリクス樹脂硬化物

[E]:ハニカムコア

かかるハニカム積層複合材料は、前述のプリプレグをハニカムコアと少なくとも一面において直接接触させて積層し、その接触部に圧力を加えたまま熱、光などの手段を用いて構成要素[B]を硬化させながらハニカムコアに接着させる自己接着ハニカムコキュア成形法にて成形することができる。プリプレグとハニカムコアとの接触部に圧力を加えたままプリプレグのマトリクス樹脂を硬化させる方法としては、真空バッグ成形、真空バッグを用いたオートクレーブ成形、プレス成形等を用いることができるが、より高品質、高性能の積層複合材料を得るためにはオートクレーブ成形が好ましい。

[0104] 本発明のハニカム積層複合材料の構成要素[E]は、ハニカムコアであれば特に限定されず、例えば、グラファイトハニカム、ペーパーハニカム、アラミドハニカム、ガラスハニカム、アルミニウムハニカムが使用される。フェノール樹脂を含浸させたアラミド紙からなるノーメックス(登録商標)ハニカムコアは、軽量でありながら高強度の構造体を形成できる点で好ましい。かかるハニカムコアのセルサイズは3〜19mmのものが好適に使用することができる。特に、航空機用途のハニカム積層複合材料には、セルサイズが3.2mm(1/8in)、4.8mm(3/16in)、6.4mm(1/4in)のハニカムコアが好ましく用いられる。

[0105] このハニカム積層複合材料において、プリプレグの構成要素[B]が硬化してスキンパネルのマトリクス樹脂硬化物[D]となる。構成要素[C]はハニカムコアとそれに隣接する構成要素[A]との間に配置され、スキンパネルを引き剥がそうとすると、クラックが高靱性な構成要素[C]によってその進展を阻まれ、より高い自己接着強度を発現する。こうして得られたハニカム積層材料においては、好ましくはクライミングドラムピール強度(CDP)が $33\text{N}\cdot\text{m}/\text{m}$ 以上、より好ましくは $35\text{N}\cdot\text{m}/\text{m}$ 以上に相当する高い自己接着性を得ることができる。かかるCDPは、ASTM D1781-98に基づいて測定することができる。

[0106] 本発明の積層複合材の他の一つの態様は、次の構成要素[A]、[C]、および[D]を含み、構成要素[C]が構成要素[A]の外表面側に配置されてなる積層複合材外板である。

[0107] [A]:連続繊維からなる強化繊維

[C]:空隙を有し、かつ、連続形態を有する熱可塑性樹脂

[D]:マトリクス樹脂硬化物

このハニカム積層複合材料において、プリプレグの構成要素[B]が硬化してスキンパネルのマトリクス樹脂硬化物[D]となる。外層から、構成要素[D]、[C]、[A]と配置されるため、スキンパネルの表面平滑性が良い積層構造体を得ることができる。

[0108] 積層複合材の最外層において、深さ $50\mu\text{m}$ 以上の表面ピットの数 10cm^2 あたり2個以下であることが好ましい。深さ $50\mu\text{m}$ 以上の表面ピットがあると、自動車用途など表面平滑性が要求される用途にそのまま用いることができず、かかる表面ピットを削り取るなどの必要が生ずる場合がある

ここでいう表面ピットの深さおよび個数は非接触型3D形状測定法という方法によって測定することができる。

[0109] ハニカムサンドイッチパネルは、スキン層内のポロシティが0.5%以下であることが好ましい。ただし、スキン層内のポロシティの定量は、後述の通り、光学顕微鏡を用いて測定することができる。かかるポロシティが0.5%を超えると、パネルの曲げ等の力学強度が低下する場合がある。

実施例

[0110] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。各実施例、比較例については、プリプレグの作製、複合材料等の作製、各種物性の測定は次に示す方法で行った。

[0111] <樹脂組成物の作製>

各実施例、比較例では、次に示す原料樹脂を使用し、表1、表2に示す組成によりニーダーで混練して樹脂組成物を調製した。

[エポキシ樹脂]

- ・AER4152(旭化成エポキシ(株)、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂)
- ・MY720(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン)
- ・ELM434(住友化学工業(株)製、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン)
- ・エピコート(登録商標)825(ジャパンエポキシレジン(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)
- ・エピコート(登録商標)828(ジャパンエポキシレジン(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)

[ゴム成分]

- ・Zetpol(登録商標)2020(日本ゼオン(株)製、水素化アクリロニトリルブタジエンゴム)
- ・Nipol(登録商標)1072(日本ゼオン(株)製、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム)

[芳香族アミン硬化剤]

- ・3, 3'-DDS(和歌山精化工業(株)製、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフォン)
- ・スキュア(登録商標)S(住友化学工業(株)製、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン)

[その他]

- ・PES(住友化学工業(株)製、ポリエーテルスルホン、スミカエクセルPES5003P)
- ・YP-50(東都化成(株)製、フェノキシ樹脂)
- ・DICY(ジャパンエポキシレジン(株)製、ジシアンジアミド、DICY7)

・DCMU(保土ヶ谷化学(株)製、3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチルウレア、DCMU99)

・SP-500(東レ(株)製、ナイロン12樹脂微粒子)

<樹脂組成物の粘度測定>

動的粘弾性解析によって樹脂組成物の粘度を測定した。昇温速度2℃/分、振動周波数0. 5Hz、平行プレート(直径40mm)の条件下、温度と粘度の関係曲線から最低粘度を求めた。

[0112] ここでは、測定装置として、Rheometric Scientific社製粘弾性測定システム拡張型“ARES”(型番)を用いた。

[0113] <樹脂硬化物のガラス転移温度 $T_{g_{DSC}}$ >

示差走査熱量測定法(DSC)によって、樹脂硬化物のガラス転移温度 $T_{g_{DSC}}$ を測定した。樹脂組成物を180℃で2時間加熱して得られた硬化物を測定サンプルとし、速度10℃/分で昇温してDSCカーブを得た。次に、このDSCカーブについて、図1に示すようにベースラインの接線と吸熱中のラインの接線との交点の温度と吸熱の終点温度を求め、その2点の中点を T_g とした。ここでは、測定装置として、TAインスツルメンツ社製、DSC2910(型番)を用いた。

[0114] <吸水後の樹脂硬化物ガラス転移温度 $T_{g_{DMA}}$ >

動的粘弾性解析によって、吸水後の樹脂硬化物ガラス転移温度 $T_{g_{DMA}}$ を測定した。

[0115] 前記樹脂組成物を180℃で2時間加熱して得られた板状の硬化物(厚さ 2 ± 0.1 mm、幅 10 ± 0.5 mm、長さ 50 ± 5 mm)を沸水中に2日間浸漬させたものを測定サンプルとして用いた。スパン長40mm、昇温速度を5℃/分、ねじり振動周波数1. 0Hz、歪み量0. 1%の条件下、昇温して、DMA法により、該サンプルを測定した。

[0116] この評価法において、図2に示すようにガラス領域でのラインの接線とガラス転移領域のラインの接線との交点の温度を求め、その交点の温度を T_g とした。ここでは、測定装置として、Rheometric Scientific社製粘弾性測定システム拡張型“ARES”(型番)を用いた。

[0117] <樹脂硬化物のモードIエネルギー開放率 G_{IC} >

前記樹脂組成物を180℃で2時間加熱して得られた板状の硬化物(厚さ 2 ± 0.1 mm、幅 10 ± 0.5 mm、長さ 120 ± 10 mm)を試験片として用いた。該試験片から、JIS K7161(1994)記載の方法に従い、引張弾性率Eおよびポアソン比 ν を求めた。同様に加熱硬化して得られた板状の硬化物(厚さ 6 ± 0.3 mm、幅 12.7 ± 0.3 mm、長さ 80 ± 10 mm)から、ASTM D5045-99に従って、 K_{IC} を求めた。ここでは、測定装置として、インストロンジャパンカンパニイリミテッド社製インストロン材料試験機(型式5565)を用いた。

[0118] G_{IC} は、かかる引張弾性率E、ポアソン比 ν 、および K_{IC} を用いて $G_{IC} = (1 - \nu^2) K_{IC}^2 / E$ の計算式によって導き出した。10回測定し、平均値を G_{IC} とした。

[0119] <空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂の空隙率の測定>

先ず、300mm幅の織物プリプレグを幅と垂直方向に100mmに切り出し、300mm×100mmのサンプルを2枚得た。このサンプルを元の織物プリプレグの幅方向に、均等に3分割し、100mm×100mmの観察用サンプルを6個作成した。作成したサンプルをメチルエチルケトン中に浸漬し、空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂[C]を抽出した。これを、真空乾燥機中で乾燥させメチルエチルケトンを除去した。観察用サンプルの中央部を、キーエンス(株)製のデジタルHDマイクロスコープVB-6000で観察し、録画して画像を得た。この時、レンズはキーエンス(株)製のVB-G25(接触タイプ)を用い、次いで得られた画像を画像処理用ソフト(Adobe Systems, Inc. 製Adobe Photoshop Elements(日本語版))にて、「イメージ」メニューから「色調補正」を選び、さらに「2階調化」を選択し、しきい値を128として2値化した。さらに、「イメージ」メニューから「ヒストグラム」を選び、チャンネルを「輝度」にして2値化した画像のヒストグラムを表示させた。ヒストグラムで表示される「レベル」が128となるように表示されるように画面上のポインタを静止させた時の「比率」の値を読みとり、空隙率とした。この空隙率を6個の観察用サンプルについて求め、その平均空隙率を求めた。

[0120] <空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂の目付の測定>

(1) 平均目付の測定

先ず、300mm幅のプリプレグを幅に対して垂直方向に100mmに切り出し、300m

m×100mmのサンプルを2枚得た。このサンプルを元の織物プリプレグの幅方向に、均等に3分割し、100mm×100mmの測定用サンプルを6個切り出した。切り出したサンプルをメチルエチルケトン中に浸漬し、熱可塑性樹脂と炭素繊維以外を溶解した。これを、真空乾燥機中で乾燥させメチルエチルケトンを除去し、炭素繊維を取り除いた。このようにして得られた熱可塑性樹脂の重さを電子天秤で測定した。6個のサンプルについて測定し、その平均目付を求めた。

[0121] (2)微小部分(1cm²あたり)の最低目付割合の測定

先ず、300mm幅の織物プリプレグを幅と垂直方向に10mmに切り出し、300mm×10mmのサンプルを得た。このサンプルから、元の織物プリプレグの幅方向に、10mm×10mmの測定用サンプルを任意に10個切り出した。切り出したサンプルをメチルエチルケトン中に浸漬し、熱可塑性樹脂と炭素繊維以外を溶解した。これを、真空乾燥機中で乾燥させメチルエチルケトンを除去し、炭素繊維を取り除いた。このようにして得られた熱可塑性樹脂の重さを電子天秤で測定した。10個のサンプルについて測定し、そのなかで最低の重量の値を最低目付とした。これを平均目付で割り返し、微小部分の最低目付割合とした。

[0122] <プリプレグの作製>

実施例1〜5、比較例1〜5においては、表1に記載した熱硬化性樹脂組成物を離型紙上にコーティングし、所定の樹脂目付の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムを、強化繊維の両面から重ね、加熱加圧しながら樹脂組成物を強化繊維に含浸させ、プリプレグを作製した。

[0123] 一方向プリプレグの場合は、強化繊維として、東レ(株)製、炭素繊維“トレカ(登録商標)”T700G-12K(繊維数12000本、引張強度4.9GPa、引張弾性率240GPa、引張伸度2.1%)を、繊維目付190g/m²の一方向シートにしたものを用い、樹脂含有率が36重量%のプリプレグを作製した。

[0124] 織物プリプレグの場合は、強化繊維として、東レ(株)製、炭素繊維“トレカ(登録商標)”T700G-12K(繊維数12000本、引張強度4.9GPa、引張弾性率240GPa、引張伸度2.1%)からなる平織織物CF6273H(織物厚み0.22mm、糸幅/糸厚み比69.2、カバーファクター99.7%、繊維目付193g/m²)を用い、樹脂含有率が

40重量%のプリプレグを作製した。

[0125] 実施例6〜11、比較例6〜8においては、上記と同様に、熱硬化性樹脂組成物を離型紙上にコーティングし、表2に記載した樹脂目付の樹脂フィルムを作製した。強化繊維としては、上記の平織織物CF6273Hを使用した。樹脂フィルムの表面に表2に記載した樹脂目付目付の構成要素[C]を貼り合わせたものを作製し、これを強化繊維織物の両側に構成要素[C]が内側になるよう重ね合せた。加熱加圧しながら構成要素[C]および強化繊維織物に樹脂組成物を含浸させ、プリプレグを作製した。

[0126] なお、空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂(構成要素[C])としては以下のものを使用した。

[0127] ・不織布(日本バイリーン(株)製、ナイロン12繊維不織布)

・編物(小池機械製作所製、MODEL CR-Bを用いて作製した、ナイロン66マルチフィラメント(16.5dtex(15denier)、7フィラメント)の編物)

・網状体(ナイロン12からなり、特公昭40-155号公報の方法に従ってフィルムに切り目を施し、そして二軸延伸することにより製造したものをを用い、マトリックス樹脂との接着性の改善を目的としてコロナ放電処理した後使用した。コロナ放電処理は特開平1-87246号公報の方法に従って行った。)

・穴あきフィルム(直径2mmφの通孔を全面に有するポリエーテルイミドフィルム)

・フィルム(ポリエーテルイミドフィルム、フィルム目付7.5g/m²)

<プリプレグのガラス転移温度T_g>

硬化前のプリプレグに関して、示差走査熱量測定法(DSC)によって、上記と同様の方法でガラス転移温度を求めた。

[0128] <揮発分量>

上記の一方向プリプレグを100mm×100mmに裁断し、試験片とする。該試験片を秤量後(W₁)、180℃に設定した恒温槽内にアルミニウム板に載せたプリプレグを静置した状態で2時間維持し、デシケーター中で室温まで放冷し、試験片を秤量した(W₂)。次式より揮発分量(重量%)を計算した。測定数はn=5とし、平均値を揮発分量とした。

$$PVC = (W_1 - W_2) \times 100 / W_1$$

PVC:プリプレグの揮発分(重量%)

揮発分量(重量%) = $PVC \times 100 / RC$

RC:プリプレグの樹脂含有率(重量%)

<タック性の評価>

上記の一方向プリプレグサンプルを100mm×100mmに裁断し、試験片とした。25±2℃、50%RHの雰囲気下、プリプレグを重ね合わせ、十分に固着可能で、かつ引き剥がしても、プリプレグの形態に乱れが生じず、再び貼り直しが可能かどうかを確認した。判定尺度としては、Aは十分に可能、Bは可能、Cはやや問題あり、Dは不可能とした。

[0129] <ドレープ性の評価>

上記の一方向プリプレグを100mm×100mmに裁断し、試験片とする。25±2℃、50%RHの雰囲気下、R=100mmのSUS製複曲面に賦型可能かどうかを確認した。判定尺度としては、Aはシワ無く十分に賦型可能、Bはシワ無く賦型可能、Cは僅かにシワが発生する、Dはシワが発生する、とした。

[0130] <サンドイッチパネルの作製>

(1) サンプルの積層

ハニカムコアとして、ノーメックス(登録商標)ハニカムSAH1/8-8.0(昭和飛行機(株)社製、型番:SAH1/8-8.0、厚み12.7mm)を用いた。また、プリプレグは、前記した織物プリプレグを用い、ハニカムコアの上下ともに(±45°)/(±45°)の2プライ対称積層構成とした。ここで、ハニカムコアとプリプレグの寸法は、40cm(短手方向)×50cm(長手方向)とし、プリプレグは、短手方向がハニカムコアのリボン(L)方向、プリプレグの縦糸方向になるように積層した。

(2) サンプルの成形

下記(a)～(d)の手順で行った。

(a) 上記のハニカムコアとプリプレグを積層した未成形体を、離型剤、例えば、“フリコート”(登録商標)44-NC(THE DEXTER CORPORATION製)をコートしたアルミニウムツール板上に載置する。

(b) ナイロンフィルムで未成形体を覆った後、ナイロンフィルム内(以下、系内と略記)

を真空状態に保った状態で、そのままオートクレーブ内に入れる。

(c) オートクレーブ内の圧力を0.15MPaまで上昇させ、次に系内の圧力を常圧に戻し、次いでオートクレーブ内の圧力を0.30MPaまで昇圧した後に昇温を開始する。

(d) オートクレーブ内の圧力は成形完了まで0.30MPaにて保持したままとし、1.5℃/分で180℃まで昇温し、次に180℃で2時間放置して、プリプレグに含まれる樹脂を硬化させつつハニカムコアと接着させる。その後、室温まで2℃/分で降温し、ハニカムコキュア成形体、すなわちハニカムサンドイッチパネルを得る。

[0131] <クライミングドラムピール強度(CDP)の測定>

上記した成形体からサンプル(76±0.5mm×355±1mm)を切り出し、ASTM D1781-98に従って、アルミニウムツール板側のスキンパネルとハニカムコア間のCDPを測定した。測定数はn=4、または5とし、平均値をCDPとした。ここでは、測定装置として、インストロンジャパンカンパニイリミテッド社製インストロン材料試験機(型式5565)を用いた。

[0132] <ポロシティ含有率>

ハニカムサンドイッチパネルの断面を研磨し、光学顕微鏡を用いて、スキン層の断面積当たりで、スキン層中ポロシティの断面積の百分率を算出し、スキン層中のポロシティ含有率とした。測定範囲は10mm、測定数はn=3とし、ポロシティ含有率とした。

[0133] <表面粗さ値の測定(A)>

実施例1〜5、比較例1〜5においては、サンドイッチパネルのアルミニウムツール板側の表面について、ハニカムサンドイッチパネルの中心部を中心に、ハニカムコアのリボン(L)方向に沿って、長さ95mmを触針計によりトレースし、その間にあるピーク点から選んだ5点の単純平均高さ、ディップ点から選んだ5点の単純平均高さとの差を求めた。ここでは、触針計として、ミツトヨ(株)社製、表面粗さ計サーフテスト301を用いた。なお、ここで得られる表面粗さ値(μm)は、その値が小さい程、表面平滑性が優れていることを示す。

[0134] <表面粗さの測定(B)>

実施例6ー11、比較例6ー8においては、サンドイッチパネルのアルミニウムツール板に接していた側の表面について、 10cm^2 の領域を任意に5箇所選び、表面粗さの評価を行った。表面粗さの評価は、3D形状測定システム(コムス(株)社製)を用いて行った。測定速度は $5000\ \mu\text{m}/\text{s}$ 、測定ピッチはX軸、Y軸ともに $254\ \mu\text{m}$ とした。ここで得られる表面粗さ値(表面ピットのZ軸方向の深さ)は、その値が小さい程、表面平滑性が優れていることを示す。表面粗さの値が $50\ \mu\text{m}$ 以上の数を求めた。5ヶ所の測定値の平均を求め、表面粗さの値とした

＜一方向プリプレグの繊維強化複合材料の 0° 圧縮強度＞

上記した方法により作製した一方向プリプレグの繊維方向を揃え、6プライ積層し、オートクレーブ内にて、 0.59MPa の圧力下、 $1.5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 180°C まで昇温し、次に 180°C で2時間放置して成形し、繊維強化複合材料を作製した。

[0135] この繊維強化複合材料について、JIS K7076(1991)に従い、 0° 圧縮強度を求めた。また測定については、高温吸湿状態(71°C 温水に2週間浸漬後、 82°C 雰囲気下)で行った。ここでは、測定装置として、インストロンジャパンカンパニイリミテッド社製インストロン材料試験機(型式4208)を用いた。

[0136] ＜織物プリプレグの繊維強化複合材料の 0° 圧縮強度＞

上記した方法により作製した織物プリプレグの繊維方向を揃え、室温乾燥状態で測定するものは6プライ、高温吸湿状態で測定するものは4プライ積層し、オートクレーブ内にて、 0.59MPa の圧力下、 $1.5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 180°C まで昇温し、次に 180°C で2時間放置して成型して積層体を作製した。この積層体について、JIS K7076(1991)に従い、 0° 圧縮強度を求めた。かかる圧縮強度は、5個の試料について測定し、その平均 0° 圧縮強度を求めた。また測定については、室温乾燥状態および高温吸湿状態(98°C 温水に2日浸漬後、 82°C 加熱)で行った。ここでは、測定装置として、インストロンジャパンカンパニイリミテッド社製インストロン材料試験機(型式4208)を用いた。

[0137] (実施例1ー5、比較例1ー5)

前述した方法に従い、エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料、およびハニカムサンドイッチパネルを作製し、各種物性値を評価した。各実施例の内容は

表1に示した。

[0138] 実施例1〜5では、比較例1〜5と比較して、クライミングドラムピール強度(CDP)が向上し、高温吸湿時の圧縮強度も十分であり、その他の特性についても優位にあった。

[0139] また、比較例5は、前記特許文献1の実施例5と同一組成である。これは、CDPは満足なレベルにあるものの、高温吸湿時の圧縮強度に問題があった。

[0140] [表1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
エポキシ樹脂組成物											
(A)エポキシ樹脂	・AER4152	40	20	40	30	30		50	30	30	20
	・MY720	40	50	20	30	30	50		30	30	
	・エポコート825	20	30	40	40	40	50	50	40	40	
	・エポコート828										80
(B)ゴム成分		3	4	4	5		6	4		5	
(C)芳香族アミン硬化剤	・Nipol1072					5					
	・3,3-DDS		40				40				
	・スキュアス	35		30	35	35		25	35		30
	・PES								7		
(D)その他	・YP-50										27
	・DICY									6	
	・DCMU									3	
樹脂特性											
樹脂特性	粘度 70°C(Pa・s)	52	41	36	48	51	28	61	120	43	283
	最低粘度(Pa・s)	1.2	2.1	5.5	3.9	5.7	1.1	1.5	0.3	16	1.3
	硬化物Tg(°C)	187	192	175	181	183	191	165	188	147	175
	吸水後の硬化物Tg(°C)	129	130	112	125	127	130	100	130	90	127
G _{IC} (J/m ²)		230	200	390	280	330	110	410	160	250	280
一方向プリブレグ											
プリブレグ仕様	炭素繊維 種類	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G
	樹脂含有率(重量%)	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	プリブレグTg(°C)	7	5	3	0	0	-3	5	7	0	0
	揮発分量(重量%)	0.7	0.7	0.7	0.4	0.4	0.5	0.7	0.7	0.7	0.4
積層体(複合材料)	タック性	B	B	A	A	A	B	C	D	A	C
	ドレープ性	B	B	B	A	A	B	C	D	A	C
	0°圧縮強度(MPa)	1100	1150	1050	1100	1100	1000	850	1150	750	800
	高温吸湿状態										
繊維物プリブレグ											
繊維物プリブレグ仕様	炭素繊維 種類	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G
	樹脂含有率(重量%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	GDP(N・m/m)	25	26	31	28	30	15	23	17	18	25
	ポロシティ含有率(%)	0.5	0.3	0.2	0.3	0.1	0.9	0.7	1.5	0.9	1.5
ハニカムサンドイッチパネル											
表面粗さ(A)(μm)		48	31	23	19	12	103	71	147	85	98

[0141] (実施例6〜11、比較例6〜8)

前述した方法に従い、エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料、ハニカムサンドイッチパネルを作製し、各種物性値を評価した。各実施例の内容は表2に示した。

[0142] 実施例6〜11と比較例6〜8の比較から、クライミングドラムピール強度(CDP)を指標とするスキンパネルとハニカムコアとの接着性と、表面粗さを指標とするスキンパネルの表面平滑性について、本発明のプリプレグが大きく優れることが分かる。

[0143] [表2]

表2

強化繊維 (構成要素[A])の種類		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例6	比較例7	比較例8
マトリックス樹脂 (構成要素[B])	エポキシ樹脂	"スエポキシ"ELM434	40	40	40	40	40	40	40	40
	"エポコート828"	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	"AER4152"	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	硬化剤	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8
	固形ゴム	4	4	4	4	4	4	4	4	4
その他 (構成要素[C])	熱可塑性微粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	10
	種類	不織布	不織布	不織布	編物	網状体	穴あき フィルム	—	フィルム	—
	空隙率 (%)	55	46	31	48	58	35	—	—	—
	平均目付 (g/m^2)	5	7.5	10	6.5	5	7.5	—	7.5	—
	1cm ² 当たりの目付 × 100 / 平均目付 (%)	93	95	95	90	15	—	—	97	—
プリプレグの仕様	強化繊維	193	193	193	193	193	193	193	193	193
	樹脂フィルム	80.6	76.4	64.3	78.6	80.6	76.4	64.3	76.4	64.3
	重量比[A] / ([B] + [C])	1.13	1.11	1.29	1.13	1.13	1.11	1.50	1.29	1.50
	0° 圧縮強度 (MPa)	677	655	633	660	672	648	720	650	666
	クライミングドラムピール強度 (N・m/m)	566	516	482	555	560	532	612	530	542
ハニカムサンドイッチパネル		38.7	41.4	48.5	38.2	38.0	40.2	26.9	—	28.6
表面粗さ(B) 50μm以上のピット数		1	0	0	0	2	—	10	8	8

産業上の利用可能性

[0144] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、プリプレグ用樹脂組成物として好適である。かか

る樹脂組成物を用いて得られるプリプレグは優れたタック性およびドレープ性を有し、ハニカムコアとの自己接着性にも優れる。また、かかるプリプレグから得られる本発明の繊維強化複合材料は表面品位および内部品位に優れるものである。これら特徴に加え、本発明のエポキシ樹脂組成物を一方向プリプレグに使用した場合には、湿熱環境下で高い圧縮強度を有する繊維強化複合材料を得ることが可能である。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物は、例えば織物プリプレグと一方向プリプレグのいずれにも適用可能であるので、織物プリプレグと一方向プリプレグとのハイブリッド成形ができるなど、構造部材の設計自由度が格段に向上する。

[0145] また本発明によれば、スキン材に要求される諸特性を満たしながらハニカムとの自己接着性に優れたプリプレグと、それによる軽量で力学特性に優れたハニカム積層複合材を提供することができる。

[0146] また本発明によれば、外板に要求される諸特性を満足しながら表面平滑性に優れた積層複合材を提供することができる。

請求の範囲

- [1] エポキシ樹脂として少なくとも下記エポキシ樹脂(a)およびエポキシ樹脂(b)を含み、全エポキシ樹脂100重量部に対して固形ゴムを1〜20重量部含み、硬化剤として芳香族アミンを含み、かつ180℃、2時間加熱硬化後の硬化物のガラス転移温度が160〜220℃であるエポキシ樹脂組成物。
- (a) オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂
- (b) グリシジルアミン型エポキシ樹脂
- [2] 全エポキシ樹脂100重量%中、前記エポキシ樹脂(a)が10〜60重量%、前記エポキシ樹脂(b)が10〜60重量%含まれる請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。
- [3] 前記固形ゴムが、固形アクリロニトリルブタジエンゴムである請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [4] 前記硬化物を沸水中2日間浸漬した後の該硬化物のガラス転移温度が110〜150℃である請求項1〜3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [5] 前記硬化物のモードIエネルギー開放率 G_{IC} が200〜1000J/m²の範囲にある請求項1〜4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [6] 昇温速度2℃/分で粘度測定したときの最低粘度が1〜50Pa・sの範囲にある請求項1〜5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [7] 請求項1〜6のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物と強化繊維とを含むプリプレグ。
- [8] 揮発分量が、0.1〜1重量%である請求項7に記載のプリプレグ。
- [9] 次の構成要素[A]、[B]、および[C]を含むプリプレグ。
- [A]: 連続繊維からなる強化繊維
- [B]: マトリックス樹脂
- [C]: 空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂
- [10] 構成要素[C]が構成要素[A]の外表面側に配置されている請求項9に記載のプリプレグ。
- [11] 構成要素[C]の空隙率が15%〜90%である請求項9または10に記載のプリプレグ。

- [12] 構成要素[C]が不織布である請求項9～11のいずれかに記載のプリプレグ。
- [13] 構成要素[C]の単位面積あたりの重量がプリプレグ片面において $2\text{g}/\text{m}^2 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ の範囲内にある請求項9～12のいずれかに記載のプリプレグ。
- [14] 構成要素[A]が織物である請求項9～13のいずれかに記載のプリプレグ。
- [15] プリプレグ片面において構成要素[C]の 1cm^2 あたりの最低重量が単位面積あたりの平均重量の20%以上である請求項9～14のいずれかに記載のプリプレグ。
- [16] 構成要素[A]、[B]および[C]の重量比が次式であらわされる請求項9～15のいずれかに記載のプリプレグ。
- $$1 < [A]/([B]+[C]) < 1.5$$
- [17] 構成要素[C]の熱可塑性樹脂がポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、およびポリアラミドからなる群から選ばれる1以上の樹脂からなる請求項9～16のいずれかに記載のプリプレグ。
- [18] ハニカム自己接着用である請求項9～17のいずれかに記載のプリプレグ。
- [19] 外板用である請求項9～17のいずれかに記載のプリプレグ。
- [20] 請求項9～19のいずれかに記載のプリプレグを成形してなる繊維強化複合材料。
- [21] 請求項20記載の繊維強化複合材料とハニカムコアとを含む繊維強化複合材料ハニカムサンドイッチパネル。
- [22] 次の構成要素[A]、[C]、[D]、および[E]を含み、構成要素[C]がハニカムコア[E]と構成要素[A]との間に配置されている積層複合材。
- [A]:連続繊維からなる強化繊維
- [C]:空隙を有し、かつ、連続形態を有する熱可塑性樹脂
- [D]:マトリックス樹脂硬化物
- [E]:ハニカムコア
- [23] ASTM D1781-98に基づくクライミングドラムピール強度が $33\text{N}\cdot\text{m}/\text{m}$ 以上である請求項22に記載の積層複合材。
- [24] 次の構成要素[A]、[C]、および[D]を含み、構成要素[C]が構成要素[A]の外表面側に配置されてなる積層複合材外板。

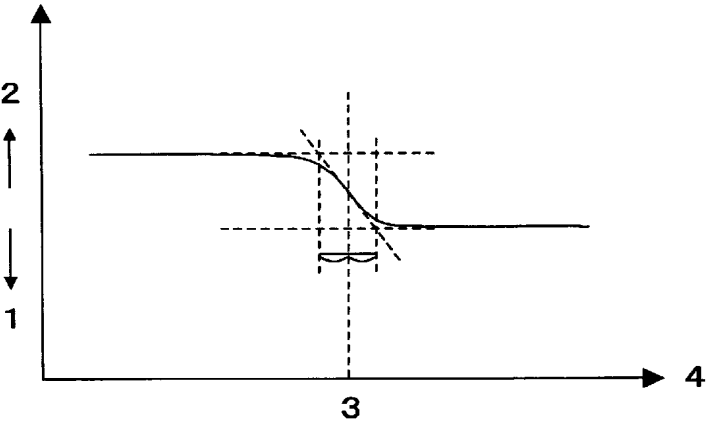
[A]:連続繊維からなる強化繊維

[C]:空隙を有し、かつ、連続形態を有する熱可塑性樹脂

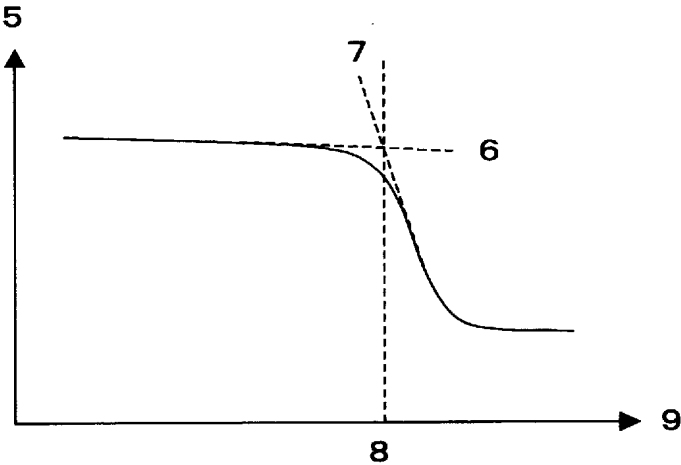
[D]:マトリックス樹脂硬化物

- [25] 積層複合材の表面において、深さ $50\mu\text{m}$ 以上の表面ピットの数が 10cm^2 あたり2個以下である請求項24に記載の積層複合材外板。
- [26] 構成要素[B]が請求項1〜6のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物である請求項9〜19のいずれかに記載のプリプレグ。
- [27] 構成要素[D]が請求項1〜6のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物である請求項22または23に記載の積層複合材。
- [28] 構成要素[D]が請求項1〜6のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物である請求項24または25に記載の積層複合材外板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L63/00, B29B11/16, C08J5/24//B29K105:08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L63/00-63/10, B29B11/16, C08J5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-278949 A (Toray Industries, Inc.), 10 October, 2001 (10.10.01), Full text (Family: none)	1-8 9-28
X Y	JP 2000-281747 A (Nippon Mitsubishi Oil Corp.), 10 October, 2000 (10.10.00), Full text (Family: none)	1-8 9-28
Y	JP 2001-9942 A (Toray Industries, Inc.), 16 January, 2001 (16.01.01), Full text (Family: none)	9-28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May, 2005 (12.05.05)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003462

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-17090 A (Toray Industries, Inc.), 18 January, 2000 (18.01.00), Full text (Family: none)	1-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08L63/00, B29B11/16, C08J5/24 // B29K105:08		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08L63/00-63/10, B29B11/16, C08J5/24		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名・及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2001-278949 A (東レ株式会社) 2001. 10. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-8 9-28
X Y	J P 2000-281747 A (日石三菱株式会社) 2000. 10. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-8 9-28
Y	J P 2001-9942 A (東レ株式会社) 2001. 01. 16, 全文 (ファミリーなし)	9-28
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12. 05. 2005	国際調査報告の発送日 31.05.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 加賀 直人 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9843

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-17090 A (東レ株式会社) 2000.01.18, 全文 (ファミリーなし)	1-28